



TITLE:

酸化銅電極に對するBecquerel効果の研究に就いて

AUTHOR(S):

速水, 永夫

CITATION:

速水, 永夫. 酸化銅電極に對するBecquerel効果の研究に就いて. 物理化學の進歩 1927, 1(4): 544-564

ISSUE DATE:

1927-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45824>

RIGHT:

(134)

(速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

速 水 永 夫

緒言

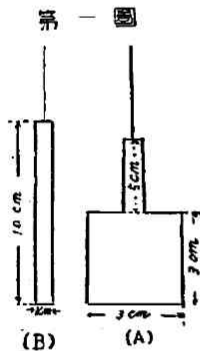
今若し感光性物質に蔽はれた二つの金屬板が電池の電極になる様に適當な電解質中に共に挿入し一方は暗に置いて他方に光を當てる時此の電池は幾許の電動力を示めす之の事實は既に 1839 年に E. Becquerel (1) が見出した現象で之を Becquerel 効果と稱んで居る。1897 年に H. Rigollot (2) が焔で薄い銅板を熱して酸化銅薄層で蔽はれた赤色銅板を稀薄食鹽溶液の中に入れ同様の實驗を繰返したるに $0.1 \text{ millamp./cm}^2$ と云ふ寧ろ強い効果を確め得た此の際光を當てた極が positiv でしかも此の方法で酸化銅は還元されて後此の電池は不活性になるを見た。氏は更に之を擴張して他の電解質でも亦可成廣い範圍の光の強さにも此の効果は存在すると論述して居る。尙此の効果の本質に關しては酸化第二銅の如き高級酸化物と酸化第一銅の如き下級酸化物との間に $\text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} (+)$ で示される様な關係式が成立するものならんと想像し其結果電極に電位の變化が生ずるものであらうと。換言すれば電位の變化は感光性物質其の者の本質の變化が起因するものであらうと推斷をしたのである。M. Wilderman (3) も此種の研究をなして居る。かくて効果の實在性其者は次第に明かにせられたるも其機構並に理論に至つては全く未解決の問題として久しく残されてゐたのである。所が 1912 に A. Goldmann und Brodsky (4) は Ann. de. Phys に系統的研究を始めて發表したのである。ついで Samsonow (5), 1923—1924

年に涉り Garrison (6) J. Phys. Chem., に又續いて 1925—1927 年にかけて Dyck が Trans. Faraday Society (7) 及 Zeit. Phys. Chem., (8), (16) に比較的纏ら實驗並に理論を發表したのである以下其大略を述べん。

I. 光電池 (Photo-voltasche Zelle の意で感光性電極を電解質中に浸して輻射エネルギーを供給して電氣エネルギーを取り出し得る電池である)

1. 感光性電極 Licht-empfindlicheelektrode.

Rigollot, Wilderman 等は焰で純銅板上に酸化皮膜を作つたのであるが、Wilderman の報告する所に依れば酸化第一第二銅は熱し方及時間を加減して作て居る。Goldmann und Brodsky 等も矢張り焰上で焼いて赤紫色の一樣る酸化第一銅皮膜を作たと記して居る。その電極の形



は第一圖に示めすが如きもので(A)は光を當る極(B)は暗に置く極である。(A)の電極の裏にはセエラックのアルコール溶液を塗り其の上にパラフィンで蔽ふて用ひたのである。Samsonow もかゝる方法を行つた一人である。併し其出来上つた状態によつて電位も電流の方向も各の場合一致しないのである。故に此點は此研究の重要な問題となつて來たので自然如何にせば一樣なしかも常に一定の電

位並に電流の方向を與へるものを得べきか。Garrison は此處に工夫し磨いた鋼板を一規定鹽化第二銅の溶液に浸し先づ其表面に鹽化第一銅の皮層を得て夫れを加水分解して酸化第一銅を作り此處理法でより一層密な一樣る皮層を得たと記載して居る。かくして得た密なる電極は中性溶液に對しては Negativ となつたのである。此同一方法で浸す濃度時間及回数等の處作で薄い皮層と密な厚い皮層とを作つた

(136) (速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

が各光に對して異なる性質を以て居たのである。之等の現象を説明するに次のような意味の用語を用ひて居る。光を當てて電極が電解質に對して若し“ヨリ positiv”になる時正効果(Lichtpositiv-effekt)。又若し電解質に對して“ヨリ Negativ”になるは負効果(Licht-negativeffekt)をもつと云ふ。光電位(Photo-potential)の言葉は感光性電極の電位の變化或は光を當てながら電流を流さない時の光電池の電位の變化(θ)を表し此の時に流れる電流を光電流(Photostrom)と稱ぶ。尙別に斷りがなければ白色電燈の同一照度に對して比較されて居るものである。

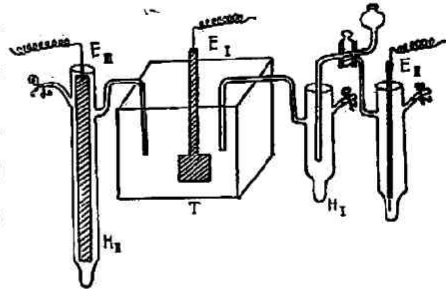
Goldmann und Brodsky等は自己の實驗結果から酸化銅皮層の厚さの變化には光電流は影響されないとせるは恐らくは單純一樣なる酸化第一銅の皮膜にあらずして酸化銅も混和し又層も一樣の厚さのものでなかつたのであらうと Garrison は云つて居る。しかし Garrison 自身の作つた皮層も亦決して常に一樣とは云へぬのである。條件及處理を注意しても尙一樣に常に同一の電位は與へてゐないのである。Dyck は Cu_2O の單純一樣なしかも同一厚さの皮層を薄い銅板上に得る事は困難な問題であるとなし。殊に皮層の下地をなす銅その者の影響も見逃すことの出来ないものであるとし Dyck は極板の地板に薄い直徑 23.5mm の白金圓板を取つてニトロ鹽酸の沸煮中で清淨されたものを純粹蒸溜水で充分洗つて CuSO_4 (krystal) 50gm; H_2O 500gm, H_2SO_4 (konz) 20gm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 24gm の溶液で電氣分解で白金表面に純粹なる銅の層をつくり之を再三洗つて得た純粹の銅層を全部黑色の CuO になる迄焼いたのである。Dyck は此の方法で非常に規則正しき信頼すべき且つ正しき光効果 (Photo-effekt) を與へ、しかも CuO はあらゆる場合感光性物質であることを報告せるが又本年 (1927) の Zeit. Phys. Chem (16) に其前の電氣分解で得た銅層を電氣爐で $450-500^\circ\text{C}$ で 3—4 時

間保持する事によりて常に一樣なしかも純粹なる CuO 皮層を白金板に得て實驗に資したりと報告して居る。

2. 光電池、かくして得たる電極を電解質に浸した電池であるが Goldmann und Brodsky, Samsonow 及

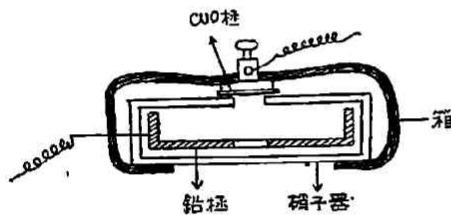
第二圖

Garrison 等は[第二圖]の如き装置を用ひたのである。 E_I E_{III} が前法で得たる極で E_I に光を当て、 E_{III} は暗に置き、 T , H_{II} 及 H_I の容器には同一の溶液を満し互に連結されて居る E_{II} はカロメル標準電極で之も



H_I を経て連結されて居る。 T 容器の大きさは $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ の容積を有するガラス器で別に斷りがないから普通のガラスと思ふ。 H_{II} 容器の大きさは別に記載はないが E_{II} の長さ 10 cm , 幅 1 cm の極板を入れ得るものでたつたらしい。 Samsonow, Garrison は皆此の形式の光電池を用ひた

のである。然るに Dyck は前者の場合では電極が可動性であるから夫れはよくないとして[第三圖]の如く之を固定し酸化第二銅皮層の銅板を陰極、鉛を陽極とし、之は 0.1 規定カロメル標準電極



第三圖

標準電極 (0.619 ボルト) に対して鉛と溶液との電位差が常に 0.05 ボルトと云ふ一定電位を保ち得るものを用ひて居る。

3. 光源 Rigollot, Goldmann und Brodsky, Garrison 等も皆白色光を用ひて居る ($100-500$ 燭光程度のもの、時には太陽光線を用ひて居る)。光の強さを一樣にする爲比較的大きい焦點距離のレンズを用ひて熱電

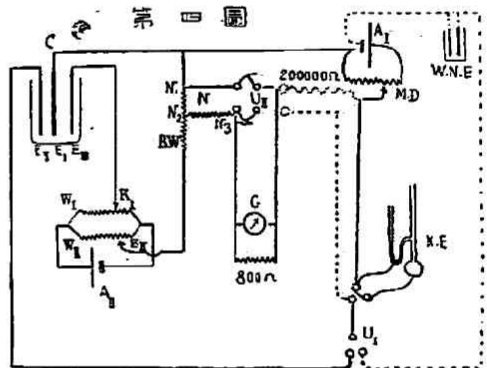
(133) (遠水永夫) 酸化銅電極に對する Beaquerel 効果の研究に就いて

堆を用ひて其のエネルギー分布を考慮して一定の距離(25—75cm.)を置いて實驗を試みて居るのである。

II. 装置の大略

かくして得たる光電池を測定系中に挿入するのである。[第四圖]は Goldmann und Brodsky が測定せる装置である。

C: 光電池, E_I : 感光性電極の光を當る方, E_{II} : カロメル標準電極, E_{III} : 感光性電極の暗に置く方, $N(N_L, N_2, N_3)$: G の感度を加減し得る抵抗, B, W : バッラスト式抵抗箱, G : モルガルバノメーター, A_I, A_{II} : 蓄電池, W_I, W_{II} : 變化し得る抵抗箱, K, E : 毛管電流計, $W.N.E$: ウェストン標準電池, $M.D$: 目計り付金屬線抵抗, U_L, U_{II} : 開閉器, G はモルガルバノメーターで感度は Shunt で自由に加減し得る, その最大感度は 2.5×10^{-7} アムペアに相當す。

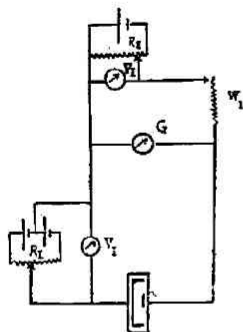


此の系で光電流を測定する原理は償却法を應用する。先づ蓄電池 A_I の電位を豫め測定せんが爲めにその電池とウェストン標準電池 $W.N.E$ の電流とが互に償却するよう即毛管電流計 $K.E$ を通る電流が零になるような點を目計附金屬線抵抗 $M.D$ 上に求め次に $K.E$ の代りにガルバー G を挿入して G を流れる電流が零になるよう再 $M.D$ 上に補正調節す。次にコンミューター U を用ひて $W.N.E$ の代りに光電池を挿入して同様の操作を繰返へせばよいのである。其處で光を感光性電極 E_I に當てゝガルバーの振れを目計上に讀めば光電流を知る事が出来る更に電位は計算から求める。若し各極の單獨自然電位並

(連水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて (139)

に光電位を測定する場合はカロメル標準電極 E_{II} と組合して前と同じ操作を繰返せばよいのである、故に此の方法は敏速に測定するには不便である。

第五圖



[第五圖]は Dyck が考案したもので V_1, V_2 は精密なるボルトメーターで、 R_1, R_2 は自由に抵抗を加減し得る抵抗箱である。 W は最大抵抗器で 10 萬オーム以上の抵抗を有するものである。

此の系で測定する時には先づ R_1 で電池の自然電位を大體調節して置き次に R_{II} でガルバ— G を通る電流が零になる様正密に調節する。従て W の値は出来丈大きい事を要するのである。其處で光電池上に光を当て、 G の振れを読む事前と同様である。此の際等量抵抗 (Äquivalentwiderstand) R_{II} (W より遙に少さいは少さいから G に於ける電流は實際上全く光電流 Δi に等しい。

III. 實驗及其の結果大略

Goldmann und Brodsky が既述の方法で作た極で各種電解質に就いて實驗した。[第一表] 光電流 Δi は n 回一定電位の許で測定した最大光電流平均値である。數字が示めす如く電解質に無關係に光電流 Δi の値の非常によく一致せるを示めす。

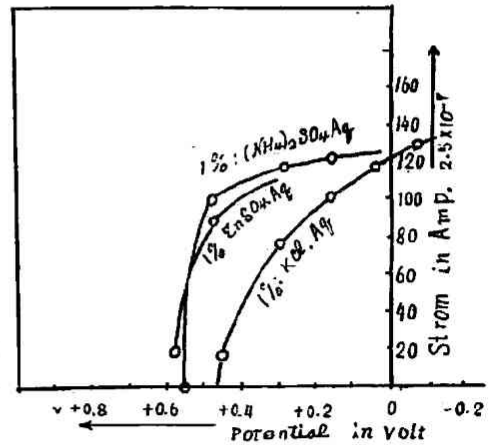
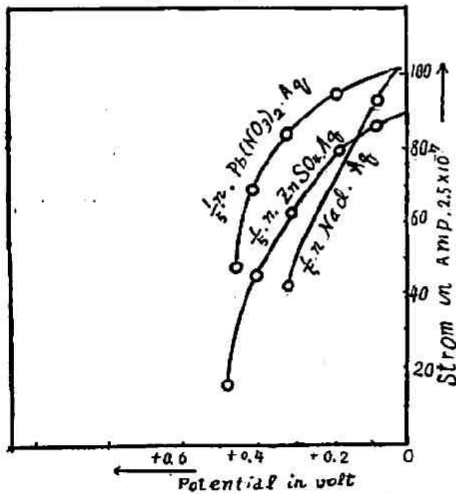
[第六圖] は $\frac{1}{5} N$ 食鹽硫酸亞鉛、硝酸鉛の水溶液を用ひた場合の光電流と電位との關係。

[第七圖] は 1% $(NH_4)_2SO_4, ZnSO_4, KCl$ の水溶液を用ひたる時の光電流及電位の關係を示す特性曲線である。

(140) (速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

第 一 表	V = +0.16 電極, 13 號		
	$\frac{1}{5}$ -norm NaCl	Δi (in amp. 2.5×10^{-7})	n
	" Na ₂ SO ₄	100 \pm 2.5	16
	" CaCl ₂	98.7 \pm 1	6
	" SrCl ₂	104	2
	" Ba(NO ₃) ₂	99.4 \pm 2.3	4
	" Li ₂ SO ₄	105.9	2
	" K ₂ SO ₄	101.8	2
	" K ₂ SO ₄	118.3	4
	" NaCl	(115.)	(2)
	V = +0.16 電極, 10 號		
	$\frac{1}{5}$ -norm NaCl	102.4 \pm 3.5	5
	" NaBr	100.9	2
	100 Kerzige Lampe in 75 cm. Entfernung		

第六圖



第七圖

第 二 表

Lösungs mittel	Salz-Konz.	Natürliches Potential	V	Δi	n
H ₂ O	$\frac{1}{5}$ -norm. NaCl	Ca. +0.36	+0.26	64.8±2	9
CH ₃ OH	ges. NaCl	+0.27	+0.26	65.4±0.4	6
H ₂ O	$\frac{1}{5}$ -norm. NaCl	—	+0.16	93.4±1.6	3
CH ₃ OH	ges. NaCl	—	+0.16	96.6±3	4
CH ₃ OH	$\frac{1}{10}$ -norm. NaJ.	+0.18	+0.16	87.4	2
CH ₃ CH ₂ OH	$\frac{1}{5}$ -norm. NaJ.	+0.10	+0.16	93.2	3

100 kerzige Lampe in 73.5—75cm Entfernung.

[第二表]は光電池溶液の溶媒が光電流の變化に無關係を示めず結果である。V は光を當てた時の電位(例へば 0.26 ボルト)で光電流 Δi は n 回測定した最大光電流の平均値である。

次に Garrison (6) は光電流が水素イオンと共に増加する事を見出して居る。

又第二銅イオンが光電流に及ぶ影響は [第三表]に示す如く第二銅イオンの増加と共に光電流の漸減を示す。

更に Garrison は光の効果に二種類ある事を研究したのである。一つを正効果といひ他を負効果と云ふその意味は前述せる如くである (6)。先づ光を感光性極板に當てると正負兩効果は強弱の差こそあれ勿論同時に作用するもので

あるが最初最大負光電位は弱い光の強さでは光の強さに比例して増加し或る光の強さに達しそれ以上では一定になり最早や増加しなく

第 三 表

第二銅イオンの影響

電 流 (ガルバノメー ターの振れ)	加へた CuSO ₄ c.c.
+6.0	0.0
+3.5	0.5
+1.5	1.0
+0.5	1.5
+0.2(初-1.0)	2.2
+0.1(初-2.0)	3.0
-3.0	4.0
-4.0	5.0
-4.5	6.0

(142)

(速水永夫) 酸化銅電極に對する Bequerel 効果の研究に就いて

なる。之に反して正効果は光の強さが増加すると共に光の強さの對數に大體比例して増加す。かくて最大正電位は一定照度と共に保持されるのである。此の現象を總合して考へると最初一定の光の強さでは負効果のみ現はれ、光の強さが増加するに連れて正効果が躍起するかの觀がある。即[第四表]及[第五表]はそれを示めす。電位は單位はボルト、光の強さは熱電堆を光のスペクトラムのエネルギーの分布狀態を考へに入れて適當の位置にす。

Dyck (7), (16) は電子放射の法則が適用し得るものならば光の波長との間に一定の關係が成立すべきであらうと豫想して研究した結果は[第八圖 a, b]の如くである。

第 四 表
負効果ニ於ケル照度ノ影響

L	dv	dv/L	dv nach 5-mins.
6.2	-0.0131	0.0021	-0.012
7.0	-0.0140	0.0020	-0.013
8.0	-0.0146	0.0017	-0.0135
10.0	-0.0188	0.0019	-0.016
16.5	-0.0367	0.0022	-0.032
40.0	-0.032	0.0020	-0.032
52.0	-0.105	0.0020	-0.035
71.0	-0.119	0.0017	-0.029
77.0	-0.121	0.0017	-0.019
93.0	-0.152	0.0016	-0.012
100.0	-0.157	0.0016	-0.007
183.0	-0.206	0.0011	-0.005
260.0	-0.200	0.0007	+0.001
339.0	-0.202	0.0005	+0.005
490.0	-0.205	0.0004	+0.010

L = Intensität dv = Max. Photo. Pot.

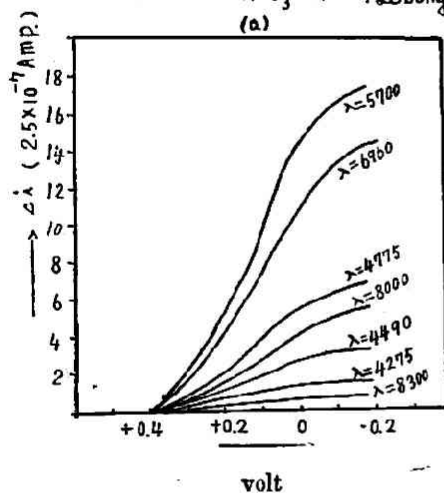
第 五 表
正効果ニ於ケル照度ノ影響

L	dv	dv/L	$dv/\log L$
52.0	+0.024	4.7×10^{-4}	0.0140
56.5	+0.025	4.5	0.0146
75.0	+0.029	4.27	0.0175
80.0	+0.030	3.7	0.0158
157.0	+0.052	3.3	0.0231
395.0	+0.056	1.3	0.0212
477.0	+0.057	1.2	0.0213

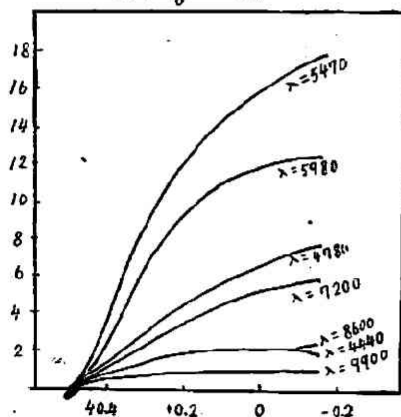
L = Intensität dv = Photo. Pot.

第 八 圖

Photoelektrische Charakteristika
für verschiedene Wellenlängen
CuO in KNO_3 -norm. Lösung.
(a)



CuO in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -norm.
Lösung (b)



前者は異なる波長に就ての光電特性の曲線で CuO 極を KNO_3 の水溶液に浸した場合後者は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の場合である。之によると $\lambda=8300\text{\AA}$ は大體 1.5 ボルトに相當し $\lambda=4490\text{\AA}$ は大體 2.8 ボルトに相當す。此の差は随分と大きい効果といはねばならぬ。故に若しそれが實在するならば吾人の實驗に於いて見出さるべき筈であるが事實は全く理論を裏切つて居るといはねばならぬ。

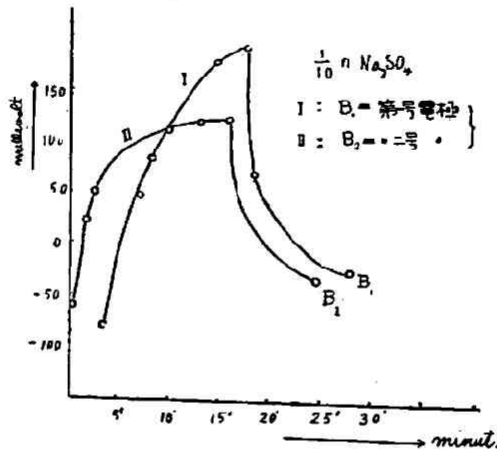
Dyck は又 Samsonow (5) 等が豫つて研究した光電位が時間と共に如何に變化するかを更に研究した結果は[第九圖]に示めす如きもので電位は最初の間は時間と共に増加し遂に最大光電位に達しそれより光電位は時間と共に急に減少するといふ頗る重要な特性を確め得たのである。

次に[第十圖]及[第十一圖]は CuO と Cu_2O との光効果の異なる事を示めす。I は光の強さである。即ち兩者の波長に對する効果は

(144) (速水永夫) 酸化銅電極に対する Bequeirel 効果の研究に就いて

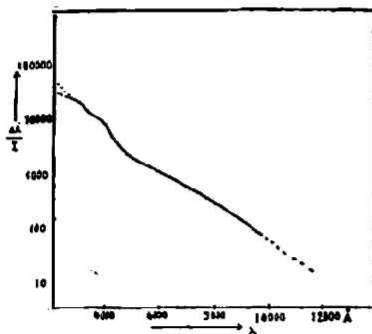
、常に一致しないのである。要するに各研究者の實驗結果よりすれば大體定性的の一致の傾向があるも定量的には未解決の問題といはねばならぬ。

第九圖



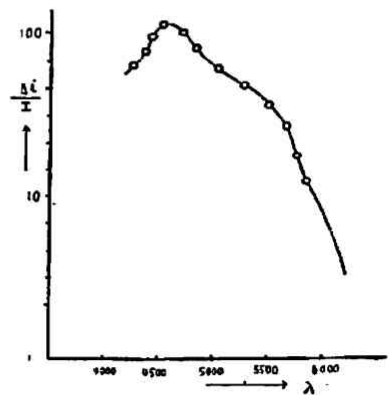
第十圖

Mittlere Empfindlichkeitskurve für CuO-Schichten auf platin



第十一圖

Empfindlichkeitskurven für Cu₂O



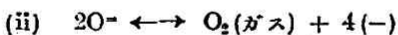
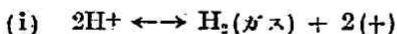
IV. 理論の部

Goldmann und Brodsky は始め光化學的現象と光電的現象(11)とを連絡せん爲に Becquerel 効果を研究し光を當てた金屬面から電子が遊離されるといふ所謂 Hallwachs-Lenards 効果(15)と全く同一の系のものならんと豫想して研究を進めたのである。彼等は自分等の實驗の結果を綜合して次の如き推斷及理論を提唱したのである。光電流は溶媒の變化溶質及其の濃度の變化に無干係で又電極に供給した光の強さに事實上比例すると云ふ極めて重要なしかも著しき事實を見出したのである。而して酸化第一銅層と溶液との間には何等の變化は起らぬから光電流の源は恐らくは酸化銅層自身が源として役立つに相違なからう。しかも酸化層の厚さ異なるとも光電流は不變であるからそれは酸化物の最外部の表面層に根元を求めねばなるまい。かくて Doppelschicht (5)(11)(13)の考へを採用して説明したのである。又光電流は照して居る間は不變で極は正電荷を示めす。それが爲にはその光効果は照して居る間は一定速度を以つて電極の表面から負電荷を遊離して居らねばならぬ。之に依つて Hallwachs-Lenards 効果と一致ししかも Einstein の所謂 Emission Theorie も適合する事になるのである。併し此の理論も亦電解質の酸化還元による所のかつて Rigollot (2) に依て觀察された電位の變化は満足に説明し得られないのである。果して Einstein の光量子即光電効果(19)に對する干係が此の場合適合するや否やは興味ある問題である。此の點は Dyck の研究する所となつたので後に述べる。

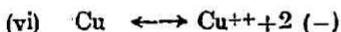
次に Garrison は Goldmann und Brodsky が豫つて企圖した電子放出説の應用で Cu_2O 電極の錯雜した舉動を説明する事は困難である此の説からは如何なる光が正効果を呈し又負効果を呈すか明瞭でない畢竟

(146) (達水永夫) 酸化銅電極に對する Bequerel 効果の研究に就いて

問題は光電氣的立脚點よりは寧ろ光化學的根據から研究するが妥當ではあるまいかと Garrison は Cu_2O 電極に電氣化學的平衡の既成法則を應用し且つ單純なる光化學平衡にある特有性を與へることに依つて光電池のあらゆる既知特性も説明し得るといつて居る、そこで Garrison は先づ—規定 K_2SO_4 —水溶液の場合溶液に於ける凡てのイオンは電極の表面で可逆不可逆の區別はあるにしても一つの平衡が成立されねばならぬとて



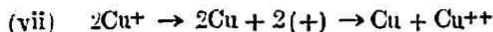
簡單にする爲めに硫酸イオンは平衡の能力がないものと推量して居る又酸化第一銅は一定溶解度を以て居るその結果次の諸式の平衡成立可能である



(v) の反應は固体 Cu_2O と Massivenkupfer のある間は可逆反應、(vi) の反應は(v)の反應の結果であるが不可逆として進行する。(v)の反應は Massiven kupfer の存在する間はその影響を受けるのであるから従て Cu^{++} イオンの濃度は溶液中で變化する。今系に外部からの仕事を供給する時反應(v)(iv)は當然 Faradaysche Gesetz に依て進行されねばならぬ。又若し與へられた電位(vi)よりもこの電位が高つたならば其の電位は變らないで其の状態を持続して行くだらう。それが爲には Cu_2O は(v)による Cu の消費に依て絶へず作られ Cu の有る間は同一電位で可逆反應であらねばならぬだらう。かくて極面は Cu_2O で次第に密に

蔽ひ包まれて行くと或點で此の層で其の極面の Massiven kupfer が全く電解質と接せない事になる。此處で反應は最早や可逆反應でなくなる故に効果は反對になる。

此平衡式を使つて如何に正効果と負効果とを説明したかと云ふと光を當てると(iv)の反應式は右に進行される。今若し光の影響によつて酸化第一銅の溶解度を増すといふ此の假定に立つならば、此の場合あらゆる光電池の特性は電氣化學の既成の法則で説明し得るとなし。反應(iv)が光線に依つて右に進行するならば、第一銅イオンと酸素イオンとは同時にその濃度を増加す。そこで電極電位は第一銅イオンの濃度に依りて決定されるだらう。故に光の効果は正効果を説明する事になる。又若しイオンの生成速度が光の強さに比例するならばそこで酸化第一銅イオンの平衡に於ける濃度は將に光の強さに比例するのである。従て光電位は光の強さの對數と共に増加す(第五表参照)。それ故に吾々が光化學反應で屬性づけなければならぬ性質は、光は反應の平衡恒數を變化するものといふ假設によつて證明される。即 Cu_2O は光の中では恰もその溶解度を増加する如き舉動をなすのである。故に若し Einstein の光化學法則(12)を定性的の狀態で此の反應に應用するならば結果はよく一致すべきである。扨て前述の如く反應(v)が可逆反應でなくなる時即不可逆反應になる時酸化第一銅の全部で Massiven kupfer を蔽ふて仕舞つた時正効果は一定になり負効果が現はれて来る事になる。しからば電極に澤山の銅の沈澱が表現すべき筈なるに事實はそうでなく銅の濃度を増加するのである。それは第二銅の出来るによる。それには次の式即



(148) (速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

が必要であるとした。(vii)が進行すると(viii)が促進させられて一層負効果を呈することになる。又一方酸素イオンの濃度も負光電位を助ける傾向がある。之等は決して絶對的の反應でなく相對的のものである。かくてその反應(viii)は質量作用の定律を應用することによつて最大負効果の場合には第二銅イオンが却つて最大負光電位を減じ他の場合では第二銅イオンを加へる事は銅の量を減することになる。従つて可逆反應(vii)で負効果は展開することになると説明したのである。

Dyckは若しもGoldmann und Brodskyが論述せる如くHallwachs-Lenardsの效果に一致するものならば、EinsteinがPlanckの定律を基礎としていた。電子が放出する時働くエネルギーは

$$\frac{1}{2}mv^2 = Ve = h\nu - h\nu_0 \quad \left(m = \frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \right)$$

$$Ve = h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (c \text{ は光の速度})$$

$$\therefore eV_{\max} = h\nu + A$$

とならねばならぬ此處で e は電子の荷電、 ν は光の振動數、 h はPlanckの恒數、 A は酸化銅から電子を放出するに必要な仕事。

光電効果に對する于係が果して符合するや否や若し適合するものならば放出される電子の速度は將に入射光線の波長に依らなければならぬ。従つて波長の小なるものは速さがより大でなければならぬ。それ故にその電極から去らんとする電子を防ぐるに必要な電位は赤線に對するよりは紫線に對する方がより高くなければならぬ。測定の結果は第八a, b圖に示す如く凡ての波長に對する影響は例へば波長 λ が殆ど1:2の比で變化したと雖も同電位に於いて零となる之等の實驗から推理するに電子放出の假設は眞實にあり得ぬと結論せな

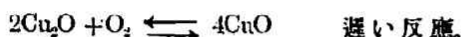
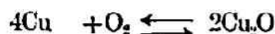
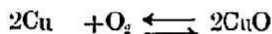
ければなるまい。何んとなれば前述の如く Einstein の式から波長 8300\AA は大體 1.5 ボルト, $\lambda=4490\text{\AA}$ は 2.8 ボルトに相當す。此の差は非常に大きい効果であるといはねばなるまい。もしもそれが實在するならば確かに吾人の實驗觀察に見出さるべき筈である。然るに第八 *a, b* 圖に示めすが如く事實は適合せぬのである。

此處に於いて Dyck はこの Becquerel 効果は光化學理論に立歸へらねばならぬと云ふ Garrison の考へと一致した推理に到達したのである。Dyck は第一の疑問として銅の諸酸化物が果して感光性であるや否やである。銅それ自身は電解質中では光効果のない事は知られて居る。先づ前記の方法で白金板上に CuO の層を作り、これを極よして此の有ら由る場合に於いて感光性物質である。しかしながら Cu_2O も同様に光効果を示すことも可能ではあらうが Dyck は此の純粹の Cu_2O が活動性であるかどうか決定し得なかつたのである。何となれば最初彼は Cu_2O の附着層を得べく成功しなかつたからであると。

氏は次の假説を推理して

- (i) 光は CuO を Cu と O とに分解す。
- (ii) Cu は CuO と自由に作用して Cu_2O を作る。

依つて次の反應が可能であるとした。



3 番目の反應は確かに遅い。何となれば Cu_2O は用ひた溫度に於いて安定である故に光効果の敏速の時は無視される。第 1 第 2 は酸素の壓力に支配される。酸化第二銅電極の電位は眞實の酸化電位である時酸素の壓力は電極の電位が一定に保たれる時に一定でなければ

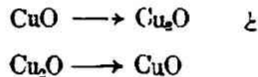
(150) (遠水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

ならぬ(14)。凡ての中性溶液に對して OH^- イオンの濃度は同一で從つて O^{--} の濃度は同じである。此方法で光電氣特性曲線を定性的に説明したのである。かくて上の根底に依つて酸素の壓力が

$$V = V_0 + \frac{0.058}{\pm} \log P$$

なる式で電位 V に連結されると推理して居る此の理論によると特性曲線の斜傾度の價なるものは實驗で見出したるものよりは餘程大きいものである。けれども酸化電極の舉動に多くの不規則なるものがそこにある事は知られた事實である。故に眞實の壓力 P は上式から計算されるもの以外にあり得る。

Dyck は (1927) (16) に再び詳細の論文を發表したのである。先づ電極物質の轉移を如何なる法則で説明し且つ區別すべきかに就いて Dyck は初期光化學反應として、

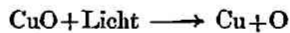


の間に嚴格なる區別をせなければならぬ。即此兩反應の機構は CuO を照度して居る間は直ぐ様強い電流が進展する。即ち酸素を遊離する事を意味す、次に Cu_2O を照度することによつて電流は漸々に生ず。酸素の濃度の變化なきことを示めす。かくて CuO と Cu_2O との光効果は同一でない事が明である(第十、第十一圖参照)。

Bartons (17) は酸化第一銅の電氣的抵抗が光作用で異なる事及び電子の分離が波長に依つて異なり若しも Becquerel 効果が常態のものならば抵抗の効果は現はれぬと述べて居るが Dyck は之を駁して自分の知る所では光の影響は抵抗にないと述べて居る。更に電解質の轉換が惹起するとそれによつて酸素の濃度が變化する。それは電極と

(速水永夫) 酸化銅電極に對する Bequerel 効果の研究に就いて (151)

溶液の電位差と與へられた温度及 OH-イオンの濃度とでその電極の酸素の量は説明し得る(前節参照)。しかし此の電極電位は光効果に干渉するもので多くの困難を作ふものである。其處で若し電極に Massiven kupfer があるならば先づ CuO を生じ次に Cu₂O を生ずと考へて其の効果を説明したのである。従つて酸素の極に於ける張力と最初の酸素とは最後の電極電位を條件づける事になる。故に今若し α を銅原子の濃度, I は光の強さ, C は酸素の濃度とす。然る時



の反應が可能なりとす。今反應速度恒數を α, k_1, k_2 及 k_3 とすれば反應速度は

$$\frac{dc}{dt} = \alpha I - k_1 c - k_2 c C - k_3 c^2 C \quad (1)$$

若し之れが平衡状態(14)であるならば將に $\frac{dc}{dt} = 0$ でなければならぬ。更に單位時間に遊離される酸素の量は Δ で表はせば

$$\Delta = \alpha I - k_1 c - k_3 c^2 C \quad (2)$$

である。平衡状態では(1)より $\Delta = k_1 c$ となる。故に(1)から酸素の濃度は平衡状態で C に對して c^2 の項を無視せば Δ は I に比例して

$$\Delta = \frac{k_1 \alpha I}{k_1 + k_3 C}$$

となる。故に光電流は光の強さに比例する事を示めて居る。C 及 Δ の値は勿論非常に小さい値である。

尙又 Dyck は此の CuO 極上に於ける酸素の挙動について諸種の既

(152) (速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

知の法則に結び付けて色々説明を試みて居るが茲には之を略す事にす。

V. 結論

通覽して考ふるに問題は要するに

- (1) 酸化銅皮膜作成の問題。
- (2) Becquerel 効果の機構に于する問題。

- a) Einstein 氏の光電効果理論に根底を置くべきか。
- b) 純然たる光化學反應に立脚すべきか。

である。乍併第一の問題たる酸化銅電極の作成その者が第一に解決すべき問題で執筆者も今や之れが實驗進行中である。Goldmann und Brodsky, Rigollot 等の焰上で焼いて均一的皮層を作るは事實困難な事柄である。又 Garrison の行ひし方法も亦疑問とせらるゝ點がある前者に比して光に對して溶解度を異にする様な結果が認めらる。故に之が純粹な第一酸化銅皮膜を作る事は不決定の問題と考へらる。次に Goldmann の主唱せる放射説も今や致命傷的の立場にあり。併し公平なる立場から之等の諸説の論争點を考察する時何れも光の根本的本性に對するある假説を設けての論述である。Garrison は光は反應恒數を變化し得るものであるとの見地より推論して居る。Dyck はエネルギーと波長との関係より光電効果説の適用不可ならんと論斷するに至つて居る。何れにしても先づ吾人は光の根本的本性を光の有ら由る機能より最も確實なるものにすべく努力し、此處に根據ある推論を必要とする次第である。従つて今日光の酸化銅に對する働きの本質的考察も不充分の點がある。決して完成されてはゐないのである。又多くの實驗結果も定量的のものではないのである。故に何れる論據に立つも光の本性並に働きを今少し充分に極める必要あるを感ず

るものである。此の時に於いて此等の變化の初期に現はれる物理的化學的變化を速かに且つ正確に知る方法を考察する必要の切實なるを感ずる。之は實に本問題を最も有利に最も正確なる判斷への一途ではあるまいかと思ふのである。

文 献

- (1) Becquerel, E., C. R., 9, 561 (1839)
- (2) Rigollot, M. H., Joun. de Physique (3) 6, 520—525 (1897).
- (3) Wilderman, M., Zeit. Phys. Chem., 59, 708—755 (1906).
- (4) Golmann u. Brodsky., Ann. d. Phys., [4], 44, 849 (1914).
- (5) Samsonow, A., Zeit. Wiss. Phot., 18, 141 (1918).
- (6) Garrison, A. D., J. Phys. Chem., 27, 601—622 (1923).
 ibid 28, 279—284 (1924).
- (7) Dyck, W. J. D., Trans. Faraday Soci., [63], 21, 3 (1925).
- (8) Dyck, W. J. D., Zeit. Phys. Chem., 120, 15 (1926).
- (9) Wilderman, M., Zeit. Phys. Chem., 42, 318—335 (1903).
 ibid., 52, 209—223 (1905).
 ibid., 62, 70—86 (1907).
- (10) Baur, E. Zeit. Phys. Chem., 66, 700 (1907).
 ibid., 72, 328 (1910).
- (11) Luggin, H., Zeit. Phys. Chem., 23, 577 (1897).
 Ber., 25, (1899).
 Ann. d. Phys., 44, 901 (1914).
- (12) Goldmann, A., Ann. d. Phys., 24, 534 (1908).
 ibid., [4], 44, 880 (1914).

(154) (速水永夫) 酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に就いて

(12) Einstein, A., Ann. de. Phys., 37, 832 (1912).

(13) Stern, O. Zeit. elek. Chem., 30, 508 (1924).

(14) Wöhler, L. ibid., 12, 734 (1906).

Robarts, H. S. d Hastings Smyth, F., J. Amer. Chem. Soc., 42, 2582
(1920); 43, 1061 (1921); 1, 560, 923 (1922).

Moles, E. d Rayá, M., Anales. Soc. Espanola Fis guim., 20, 563—570
(1922).

(15) Lenard, P., Über Kathohlen, p. 30, Leipzig. T. A. Barth (1906);
vgl. auch T. Joly, Nature., 72, 309 (1905).

Q (16) Dyck, W. J. D. Zeit. Phys. Chem., (1927), (July).

(17) Barton, V. P., Phys. Rev., 23, 337—344 (1924).